

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 877.623

Classification internationale :

N° 1.309.486

C 09 c



Procédé de fabrication de charges ou pigments modifiés en surface.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 31 octobre 1961, à 16^h 39^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 octobre 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 46 de 1962.)

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 31 octobre 1960 et 11 octobre 1961, sous le n° 37.299/1960, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des perfectionnements aux charges, pigments et matières analogues, et plus particulièrement des perfectionnements dans lesquels les propriétés superficielles de ces matières sont modifiées.

Des matières telles que par exemple des silices, du bioxyde de titane, de l'alumine, du sulfate de baryum, du carbonate de calcium, du lithopone, de la terre à porcelaine finement divisés, etc., sont utilisées dans une grande mesure dans diverses compositions et dans divers buts, tels que par exemple des charges ou des pigments. Toutefois, dans de nombreux buts, il est nécessaire ou souhaitable de modifier les propriétés superficielles de ces matières. Par exemple, dans certains cas, il peut être difficile d'obtenir une adhérence entre la charge et les autres constituants d'une composition renfermant une charge. Dans d'autres cas, il peut être souhaitable de colorer la composition. Ainsi, dans le cas de nombreuses matières synthétiques thermoplastiques ou thermodurcissables telles que par exemple les superpolyamides linéaires synthétiques, les téréphtalates de polyéthylène, le chlorure de polyvinyle, les produits de condensation de phénol-aldéhyde et d'amino-aldéhyde, etc., il est souvent difficile d'obtenir une bonne coloration en utilisant les colorants ou pigments disponibles. Par conséquent, de nombreuses propositions ont été faites pour modifier la surface de ces matières finement divisées pour surmonter ces difficultés. Les traitements qui ont été utilisés ou proposés comprennent par exemple la fixation de groupes ester à la particule, son traitement par des matières telles que l'octaméthylcyclotérasiloxane, et autres procédés analogues. Beaucoup des procédés disponibles jusqu'à présent réalisent en fait une amélioration considérable, mais on ne peut pas dire qu'ils donnent entière satisfaction dans tous les cas, plus particulièrement lorsqu'on désire colorer la matière finement divisée ou la composition à laquelle elle doit être ajoutée.

La présente invention se propose notamment de fournir :

Une charge, un pigment, etc., modifié en surface pour être utilisé dans des compositions polymères synthétiques;

Un pigment coloré finement divisé convenant pour être utilisé comme agent de coloration dans ces compositions;

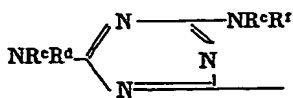
De nouvelles compositions polymères synthétiques colorées perfectionnées.

D'autres buts et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

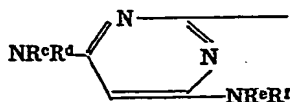
Suivant la présente invention, on atteint ces buts à l'aide d'un procédé consistant à traiter une charge ou pigment finement divisé par un silane ayant pour formule générale $R_nSiR'_mY_{(4-m-n)}$ où R est un groupe organique monovalent contenant au moins un groupe amine dans lequel l'azote du groupe amine est séparé de l'atome de silicium par trois atomes de carbone au moins, R' est un radical hydrocarboné monovalent, Y est un groupe alcoxy ou alcoxy substitué, n est égal à 1, 2 ou 3, m est égal à 0, 1 ou 2, et la somme (m + n) n'est pas supérieure à 3.

Dans le silane utilisé, on peut choisir le groupe R parmi un grand nombre de groupes ayant au moins un groupe amine qui peut être un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire. Le groupe amine peut être du type R'', R''', NR''''', ou R'' et R''', qui peuvent être identiques ou différents, peuvent être des atomes d'hydrogène; des groupes alkyle tels que des groupes méthyle ou éthyle; des groupes aryle tels que des groupes phényle; des groupes hydroxyalkyle tels que des groupes hydroxyéthyle; des groupes aminoalkyle ou aminoalkyle substitués tels que $NR^aR^b(CH_2)_x$ où R^a et R^b, qui peuvent être identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène ou des groupes hydroxyalkyle, et x est un nombre entier compris entre 2 et 26 inclus; un groupe aminoaryle tel qu'un groupe aminophényle; un groupe polyaminoalkyle tel que $NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$; un

groupe polyaminoaryle tel que $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{—}$ ou un groupe hétérocyclique, par exemple, tel que :



ou :



où R^c , R^d , R^e et R^f , qui peuvent être identiques ou différents, peuvent être des atomes d'hydrogène, des groupes alkyle, des groupes aryle, des groupes hydroxyalkyle ou des groupes aminoalkyle. Dans le groupe amino, le radical R'''' est un radical hydrocarboné divalent tel que les atomes de silicium et d'azote sont séparés par trois atomes de carbone au moins. Des radicaux appropriés consistent en des polyméthylènes et des polyméthylènes substitués ayant une longueur de chaîne de 3 à 26 atomes de carbone, par exemple tels que $\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—}$, $\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—}$, $\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{—}$, des groupes p-phénylène et p-phénylène substitué, et des groupes p-cyclohexylène et des groupes p-cyclohexylène substitué, et d'autres groupes analogues, par exemple, tels que p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$.

Les silanes utilisés peuvent être préparés d'une façon commode quelconque; par exemple, on peut préparer les polyaminosilanes en faisant réagir un gamma-haloalkylsilane avec une polyamine. Comme exemples de ces réactifs, on peut citer les gamma-chloropropylsilanes comme le gamma-chloropropyltriméthoxysilane et des polyamines telles que par exemple l'éthylène diamine.

Comme silanes appropriés, on peut citer le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane, le bêta-méthyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le delta-aminobutylphényldiéthoxysilane, le N-phényl-N-méthyl delta-aminobutyltriéthoxysilane, le N-méthyl bêta-méthyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le N-bêta-aminométhyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane. On préfère les trialkoxysilanes et les polyaminosilanes sont également préférés attendu qu'ils offrent plus de points de fixation pour la molécule des colorants avec laquelle la matière traitée doit être teinte.

La présente invention réside également dans la teinture et la coloration de la charge ou pigment traité par le silane.

Comme charges, pigments, etc., appropriés, qui peuvent être traités suivant le procédé de la présente invention, on peut citer par exemple les silices finement divisées telles que les aérogels de silice, les silices précipitées et les fumées de silice, ainsi que les silices naturelles et autres matières telles que le

carbonate de calcium, le sulfate de baryum, l'alumine, le lithopone, le bioxyde de titane et la terre à porcelaine. Ces matières peuvent présenter une large gamme de dimensions particulières, par exemple entre 10 millimicrons ou moins et 100 microns environ.

On peut traiter la charge ou pigment finement divisé par le silane suivant l'un quelconque d'un certain nombre de procédés. Par exemple, on peut ajouter directement le silane à la matière à traiter et la mélanger intimement avec cette dernière. Suivant un autre procédé, on peut dissoudre le silane dans l'eau ou un solvant organique, et on peut mélanger la matière à traiter avec la solution, après quoi on élimine le solvant par évaporation.

La quantité de silane utilisé pour traiter la charge ou pigment peut varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 200 % en poids environ de ce dernier. La quantité utilisée dans un cas particulier quelconque est dictée par la nature de la matière en cours de traitement, sa surface de contact, l'intensité de la couleur voulue dans le produit final, et par l'aminosilane qui est utilisé. Il convient normalement, et il est préférable en fait, d'utiliser des quantités comprises entre 10 et 100 % environ.

Le temps nécessaire pour le traitement varie avec la matière en cours de traitement, avec la température de traitement et la quantité de silane utilisée. En général, des périodes de temps de l'ordre de vingt-quatre heures environ conviennent, bien que dans certains cas on puisse effectuer un traitement en trente minutes ou moins.

Si on le désire, on peut aussi traiter la matière finement divisée par un silane du type $\text{R}^g\text{Si(OR}^h\text{)}_{4-x}$ dans lequel R^g est un groupe hydrocarbure, R^h est un groupe hydrocarbure ou hydrocarbure substitué, et x est égal à 1, 2 ou 3. Le groupe R^g peut être un groupe alkyle ou un groupe aryle, ou un groupe non saturé tel qu'un groupe vinyle ou éthyne. Il est particulièrement préférable qu'il s'agisse d'un groupe non saturé. Le groupe R^h peut être un groupe alkyle ou un groupe alkyle substitué. Il est généralement préférable que R^h soit un groupe alkyle ou alkyle substitué contenant 4 atomes de carbone au plus. Les groupes particulièrement préférés sont les groupes méthyle, éthyle, méthoxyéthyle, et éthoxyéthyle. Les composés particulièrement préférés sont le vinyl triéthoxysilane et le vinyl tris-(bêta-méthoxyéthoxy)-silane. On peut utiliser ce silane supplémentaire en une quantité comprise entre 1 et 20 % en poids environ de la matière en cours de traitement, et ce traitement supplémentaire peut être effectué avant ou après le traitement par l'aminosilane ou concurremment à ce dernier. Ce traitement supplémentaire est particulièrement avantageux au cas où la matière traitée doit être utilisée comme charge de renforcement dans les compositions polymères.

On peut naturellement hydrolyser ou cohydrolyser l'aminosilane ou le mélange d'aminosilane et d'un autre silane avant de l'appliquer à la matière à traiter.

Pour obtenir les pigments colorés ou teints de la présente invention, la charge ou pigment qui a été traité par un aminosilane est teint par un colorant approprié. Comme colorants appropriés auxquels on peut avoir recours, on peut citer ceux qui présentent un groupe ou un atome qui réagit avec un groupe amino, comme par exemple les colorants acides, et les colorants dits réactifs qui contiennent un atome d'halogène réactif ou autre atome ou groupe réactif. Habituellement, les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Comme exemples des classes de ces colorants réactifs, on peut citer des colorants contenant un radical s-triazinyle portant un ou deux atomes de chlore ou de brome directement fixés au noyau triazinique, des colorants contenant un radical pyrimidyle portant 1 ou 2 atomes de chlore ou de brome fixés directement au noyau pyrimidinique, et des colorants contenant un radical bêta-halogéno-propionyle, bêta-halogénoéthylsulfonyle, bêta-halogénoéthylsulfamyle, bêta-sulfatoéthylsulfonyle, bêta-hydroxyéthylsulfonyle, chloroacétylamino, bêta-(chlorométhyl)-bêta-sulfatoéthylsulfamyle, alkyl phosphite, ou sulfone fluorure. Les colorants de ces classes peuvent être par exemple des colorants nitro ou des colorants des séries azoïques, de l'antraquinone ou de la phtalocyanine, et peuvent être exempts de métal ou contenir un métal sous forme complexe. Des exemples particuliers de ces colorants sont décrits par les brevets britanniques n° 209.823 du 17 octobre 1922, n° 298.484 du 6 octobre 1927, n° 460.224 du 23 juillet 1935, n° 733.471 du 25 août 1950, n° 740.533 du 2 juillet 1951, n° 775.308 du 10 août 1954, n° 772.030 du 9 novembre 1955, n° 774.925 du 14 novembre 1955, n° 780.591 du 19 août 1954, n° 791.930 du 14 novembre 1955, n° 785.120 du 9 novembre 1955, n° 785.222 du 14 novembre 1955, n° 826.405 du 19 novembre 1955, et n° 838.337 du 8 avril 1957, et le brevet allemand n° 1.008.313 du 19 décembre 1955. La charge ou le pigment traité peut être teint par les procédés normaux d'utilisation de ces colorants, par exemple avec une solution aqueuse du colorant. Les pigments colorés obtenus par teinture des charges et pigments traités sont stables à l'immersion dans l'eau ou dans les solvants organiques, comme on peut facilement le voir en plongeant ces pigments pendant de longues périodes de temps au cours desquelles on voit que la couleur reste fixée sur la charge ou pigment minéral et n'est pas transférée aux solvants.

On peut utiliser les pigments teints de la présente invention pour colorer un grand nombre de matières. Ces matières comprennent des compositions polymères synthétiques à base de caoutchoucs naturels et synthétiques, le polyéthylène, le polypropy-

lène, l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, les polyesters tels que le téréphtalate de polyéthylène, etc., et les fibres synthétiques à base de polypropylène, de superpolyamides linéaires synthétiques, de téréphtalate de polyéthylène, etc.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention, et toutes les parties et pourcentages sont en poids.

Exemple 1. — On a ajouté 1 partie de gamma-aminopropyltriéthoxysilane à 10 parties de silice broyée pure ayant une dimension particulière comprise entre 2 et 5 microns, et on a mélangé intimement la masse ainsi obtenue en la secouant dans un récipient, après quoi on a laissé la silice traitée reposer pendant seize heures. On a teint la matière ainsi obtenue avec 1 partie d'un colorant rouge obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 4 du brevet britannique n° 785.222 précité, dissous dans 100 parties d'eau. On a effectué la coloration en mélangeant la silice traitée avec la solution aqueuse du colorant pendant une période de trente minutes à 20 °C, puis en enlevant l'excédent du colorant par lavage à l'eau. On a séché alors à l'air à 20 °C la silice colorée, qui présentait une couleur rouge vif. La couleur sur la silice a été stable au cours de l'immersion dans l'eau pendant de longues périodes de temps.

A titre de comparaison, on a teint un échantillon de la même silice non traitée par le silane d'une façon analogue en utilisant le même colorant. Dans ce cas, la totalité du colorant a été éliminée par lavage à l'eau.

Exemple 2. — On a ajouté 5 parties de gamma-aminopropyltriméthoxysilane à 50 parties d'alumine non activée de quachromatographique et on a mélangé intimement la composition en la secouant. On a laissé reposer l'alumine traitée pendant vingt-quatre heures, après quoi on l'a teinte de la façon décrite dans l'exemple 1 avec le même colorant. L'alumine de couleur rouge ainsi obtenue a été parfaitement stable pendant l'immersion dans l'eau. On a également chauffé des échantillons de l'alumine teinte dans l'acétone, la méthyl éthyl cétone, l'éthylène glycol, le monoéthyl éther, le benzène, le xylène, le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol, le dichlorure d'éthylène et l'acétate de butyle. Malgré un chauffage au point d'ébullition de chaque solvant, le colorant est resté fermement fixé sur chaque échantillon de l'alumine.

Exemple 3. — On a ajouté 1 partie de delta-aminobutyl-méthyl-diéthoxysilane à 10 parties de l'alumine utilisée dans l'exemple 2, et on a mélangé intimement la composition, après quoi on l'a laissé reposer à 20 °C pendant vingt-quatre heures. L'alumine ainsi traitée a alors été teinte de la façon décrite dans l'exemple 1 avec le même colorant. Après avoir éliminé l'excédent de colorant par lavage, on a obtenu une alumine de couleur rouge vif dans laquelle le colorant était solide à l'eau.

Exemple 4. — On a traité tour à tour 10 parties de terre à porcelaine, 10 parties de sulfate de baryum, 10 parties de carbonate de calcium, 10 parties de lithopone et 10 parties de bioxyde de titane avec 1 partie de gamma-aminopropyltriéthoxy-silane de la façon décrite dans l'exemple 1. On a teint 1 partie de chacun des pigments traités avec le colorant utilisé dans l'exemple 1 pour obtenir un pigment de couleur rouge vif dont la couleur est stable lors de son immersion dans l'eau.

On a teint un autre échantillon de chacune des matières traitées non colorées avec une solution aqueuse d'un colorant obtenu avec le procédé décrit dans l'exemple 1 du brevet britannique n° 781.930 précité, et on a obtenu une série de pigments bleus dans lesquels la couleur était stable à l'immersion dans l'eau.

Exemple 5. — On a ajouté 1 partie de delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane à 10 parties de l'alumine utilisée dans l'exemple 2, après quoi on a mélangé intimement la composition et l'a laissée reposer pendant vingt-quatre heures. On a alors teint l'alumine traitée avec une solution aqueuse de « Chlorozol Leather Black » (Colour Index, Bleu Direct 2, numéro de référence 22.590) contenant 0,4 partie dans 50 parties d'eau. Après avoir éliminé par lavage l'excédent du colorant et après séchage, on a obtenu un pigment de couleur bleu foncé dans lequel la couleur était stable lors de son immersion dans l'eau.

Exemple 6. — On a formé une bouillie avec 250 parties de bioxyde de titane rutile dans 1 000 parties d'eau. On y a ajouté 40 parties de N-bêta-aminoéthyl-gamma-aminopropyltriméthoxysilane dans 200 parties d'eau en agitant pendant une période de dix minutes. On a poursuivi l'agitation pendant une heure supplémentaire et on a laissé reposer de mélange réactionnel pendant seize heures. On a ajouté 50 parties d'un colorant préparé par le procédé décrit dans l'exemple 4 du brevet britannique n° 826.405 précité, dissoutes dans 1 000 parties d'eau, et on a agité encore pendant une heure. On a chauffé le mélange réactionnel à 60 °C et on l'a laissé refroidir pendant deux heures. On l'a filtré et lavé alors pour le débarrasser de tout colorant qui n'a pas réagi pour obtenir un pigment jaune.

Exemple 7. — On a préparé de l'alumine par le procédé suivant : on a ajouté 120 parties de carbonate de sodium anhydre dissous dans 1 000 parties d'eau à 45 °C, à 300 parties de sulfate d'aluminium hydraté dissous dans 1 500 parties d'eau à 45 °C environ, en agitant. A la fin de l'addition, on a ajouté 10 parties d'huile de ricin sulfonée et on a poursuivi l'agitation pendant trente minutes. On a chauffé alors le mélange réactionnel à 90 °C et on a éliminé l'alumine précipitée par filtration.

Traitement par le N-bêta-aminoéthyl gamma-aminopropyltriméthoxysilane. — On a ajouté 120 parties de N-bêta-aminoéthyl-gamma-aminopropyl-

triméthoxysilane dans 200 parties d'eau à une suspension agitée de l'alumine ci-dessus dans 1 500 parties d'eau. On a agité le mélange pendant deux heures supplémentaires, et on l'a laissé reposer pendant seize heures.

Teinture de l'alumine traitée par un aminosilane. — On a ajouté 180 parties du colorant utilisé dans l'exemple 6, dissous dans 2 000 parties d'eau, aux parties de l'alumine traitée par un aminosilane préparée comme ci-dessus. On a agité le mélange réactionnel pendant deux heures, on l'a chauffé à 60 °C, et l'a laissé refroidir pendant seize heures. On a filtré le pigment jaune ainsi obtenu et on l'a refroidi à l'eau.

Ce pigment a résisté aux solvants, par exemple l'eau, les alcools, les esters, les cétones, les hydrocarbures chlorés, etc. On a incorporé des parties de ce pigment dans divers enduits de surface qui ont été peints sur de l'acier enduit par pulvérisation à l'aide du même enduit de surface ne contenant que du bioxyde de titane comme pigment. Lors du stockage, la couleur n'a pas eu tendance à « s'infiltrer » à travers l'enduit supérieur blanc.

Exemple 8. — On a traité l'alumine préparée par le processus décrit dans l'exemple 7 de la façon décrite dans ledit exemple à l'exception qu'on a utilisé 168 parties d'un colorant préparé par le procédé décrit dans l'exemple 2 du brevet britannique n° 838.337 précité, au lieu du colorant mentionné. Ceci a donné un pigment rouge ayant des propriétés analogues à celui de l'exemple 7.

Exemple 9. — On a traité l'alumine préparée par le processus décrit dans l'exemple 7 par 240 parties de N-bêta-amino-éthyl-gamma-aminopropyltriméthoxysilane d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 7. On l'a traitée alors par 360 parties du colorant utilisé dans l'exemple 6 dissous dans 2 000 parties d'eau, de la façon décrite dans ledit exemple. Le pigment jaune ainsi obtenu présentait une résistance accrue. Le pigment présentait également une excellente résistance aux solvants.

Exemple 10. — On a traité de l'alumine préparée par le processus décrit dans l'exemple 7 avec 120 parties de l'aminosilane, exactement comme décrit dans ledit exemple. On a traité alors l'alumine ainsi traitée par du « Naphtalene Leather Scarlet G.S. » (Colour Index, Rouge Acide 97, n° 22.890) à la place du colorant utilisé dans l'exemple 7. Le pigment ainsi obtenu était de couleur écarlate et présentait une excellente solidité de couleur.

Exemple 11. — On a traité de l'alumine, préparée par le processus décrit dans l'exemple 7, avec 10 parties de gamma-aminopropyltriéthoxysilane et on l'a agitée pendant trente minutes. On a ajouté au mélange réactionnel 10 parties du colorant utilisé dans l'exemple 7 dans 500 parties d'eau. On a agité le mélange pendant trente minutes et on l'a filtré. On a alors débarrassé l'alumine traitée du colorant qui

n'a pas réagi par lavage à l'eau pour obtenir un pigment jaune.

RÉSUMÉ

A. Procédé de préparation d'une charge ou pigment modifié en surface, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à traiter une charge ou pigment finement divisé par un silane ayant pour formule générale : $R_nSIR'_mY_{(4-m-n)}$ où R est un groupe organique monovalent contenant au moins un groupe amino dans lequel l'atome d'azote du groupe amine est séparé de l'atome de silicium par trois atomes de carbone au moins, R' est un radical hydrocarboné monovalent, Y est un groupe alcoxy ou alcoxy substitué, n est égal à 1, 2 ou 3, m est égal à 0, 1 ou 2, et la somme (m + n) n'est pas supérieure à 3;

2° Le silane est un trialcoxysilane;

3° Le silane est un polyaminosilane;

4° On choisit le silane parmi le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane, le N-phényl-N-méthyl delta-aminobutyltriéthoxysilane, le N-méthyl bêta-méthyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane et le N-bêta-aminoéthyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane;

5° On utilise le silane en une quantité comprise entre 1 et 200 % en poids environ de la charge ou pigment en cours de traitement;

6° On utilise le silane en une quantité comprise entre 10 et 100 % environ;

7° On traite également la charge ou le pigment avec un silane du type $R^sSi(OR^h)_{4-x}$ soit avant, soit simultanément, soit après le traitement par l'aminosilane;

8° Le groupe R^s est un groupe non saturé;

9° On choisit le silane entre le vinyltriéthoxysilane et le vinyl tris-(bêta-méthoxyéthoxy)-silane;

10° Le silane est utilisé en une quantité comprise entre 1 et 20 % en poids environ de la matière en cours de traitement;

11° On hydrolyse ou cohydrolyse l'aminosilane ou le mélange d'aminosilane et d'un autre silane avant de l'appliquer à la matière en cours de traitement.

B. A titre de produit industriel nouveau, des charges ou pigments modifiés en surface obtenus par un procédé suivant le paragraphe A ou tout procédé équivalent.

C. Procédé de préparation d'une charge ou pigment coloré, caractérisé en ce qu'il consiste à teindre une charge ou un pigment suivant le paragraphe B avec un colorant acide ou réactif.

D. A titre de produit industriel nouveau, les charges ou pigments colorés obtenus par un procédé suivant le paragraphe C ou autre procédé analogue.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL

